

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年11月11日 (11.11.2004)

PCT

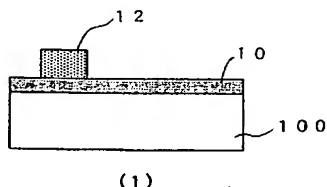
(10) 国際公開番号  
WO 2004/097849 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01B 1/06, H01L 21/28, 33/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005868
- (22) 国際出願日: 2004年4月23日 (23.04.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-122978 2003年4月25日 (25.04.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について):  
HOYA株式会社 (HOYA CORPORATION) [JP/JP];  
〒161-8525 東京都新宿区中落合二丁目7番5号  
Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 川副 博司 (KAWAZOE, Hiroshi) [JP/JP]; 〒247-0014 神奈川県横浜市栄区公田町931-113 Kanagawa (JP). 柳田 裕昭 (YANAGITA, Hiroaki) [JP/JP]; 〒191-0011 東京都日野市日野本町4-23-1 2-202 Tokyo (JP). 折田 政寛 (ORITA, Masahiro) [JP/JP]; 〒196-0012 東京都昭島市つつじが丘3-4-9-808 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 萩原 誠 (HAGIHARA, Makoto); 〒105-0014 東京都港区芝二丁目1番33号 第三渡邊ビル9階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,

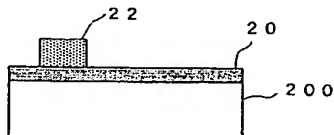
[続葉有]

(54) Title: ELECTRODE MATERIAL AND SEMICONDUCTOR DEVICE

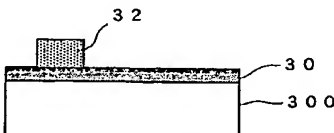
(54) 発明の名称: 電極材料および半導体素子



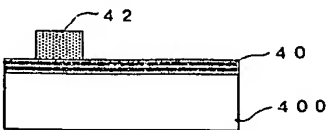
(1)



(2)



(3)



(4)

(57) Abstract: A material for forming a p-type ohmic contact electrode on a group II-VI compound semiconductor is disclosed which enables to form a nontoxic, stable electrode having a low resistance with high productivity. An excellent semiconductor device is also disclosed. The semiconductor electrode material is composed of a material represented by the composition formula:  $A_xB_yC_z$  (wherein A represents at least one element selected from group 1B metal elements, B represents at least one element selected from group VIII metal elements, and C represents at least one element selected from S and Se). In this connection, X, Y and Z satisfy the following relations:  $X+Y+Z=1$ ,  $0.20 \leq X \leq 0.35$ ,  $0.17 \leq Y \leq 0.30$ ,  $0.45 \leq Z \leq 0.55$ .

(57) 要約: II-VI族化合物半導体におけるp型オーミック接触電極の形成手法として、低抵抗で安定かつ毒性がなく生産性にすぐれた電極を形成する材料を提供し、すぐれた半導体素子を提供する。組成式  $A_xB_yC_z$  (A: 1B族金属元素から選ばれる少なくとも1種の元素、B: 8族金属元素から選ばれる少なくとも1種の元素、C: SあるいはSeから選ばれる少なくとも1種の元素) で示される材料からなる半導体電極材料とした。ただし、X, Y, Zは  $X+Y+Z=1$  であり、 $0.20 \leq X \leq 0.35$ ,  $0.17 \leq Y \leq 0.30$ ,  $0.45 \leq Z \leq 0.55$  とする。



LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,  
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,  
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,

NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## 電極材料および半導体素子

## 技術分野

本発明は、低抵抗正孔注入電極材料とp型II-VI族化合物半導体とのオーミック接合とこれを用いる半導体素子および半導体発光素子に関する。さらに本発明は、II-VI族化合物半導体、III-V族化合物半導体、有機物半導体に有効な正孔注入電極材料、これを用いる半導体素子および半導体発光素子に関する。

## 背景技術

## &lt;II-VI族化合物半導体の正孔注入電極形成技術&gt;

特開平07-029924公報に記載されているように、従来からあるp型半導体のオーミック接合電極形成技術として、

- 1) 半導体のFermi準位位置より大きな仕事関数を有する電極金属を使用する、
- 2) 電極金属との間に高濃度にドーピングされた低抵抗 $p^+$ 層、いわゆるコンタクト層を形成する、
- 3) 電極金属と半導体との合金反応を利用する、

などの3点が一般的に知られている。

ZnSeに代表されるII-VI族化合物半導体は、MgTeやZnTeなど少数の例を除いて、そのp型電極として十分に大きな仕事関数を有する金属は存在しない。そこで、p型半導体と電極間のオーミック接合形成のために、コンタクト層を用いる様々な工夫がなされてきた。Journal of Crystal Growth、vol.

214/215 (2000)、 pp.1064-1070 / K. Kitamura et al.に記載されているように、ZnTe/ZnSe傾斜構造を形成する、あるいはZnTe/ZnSeのMQW（多量子井戸）構造を形成し、その上にAu等の金属（電極金属）を配置する、というふたつの技術が主に用いられているのが現状である。これは、p-ZnTeが $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ までの正孔濃度のドーピングが可能であり（Journal of Crystal Growth、vol. 138 (1994)、 pp.677-685 / A. Ishibashi et al., Applied Physics Letters、 vol.61(1992)、 pp. 3160-3162、 / Y. Fan et al.）、容易に低抵抗化可能であるためAu等でオーミック接合が形成できることを利用するものである。

これらの技術はJournal of Crystal Growth、 vol.138(1994)、 pp.677-685 / A. Ishibashi et al., Applied Physics Letters、 vol.61(1992)、 pp. 3160-3162、 / Y. Fan et al.に記載されているとおり、Å単位でZnSeおよびZnTeの膜を多重に積層成膜するものであり、複雑で精密な膜厚制御が必要であり、生産性に限界が生じるという問題がある。

さらに、p-ZnTeを利用した電極は必ずしも安定なものではない。Journal of Crystal Growth、 vol.214/215(2000)、 pp.1064-1070 / K. Kitamura et al.に述べられているように、半導体素子の長期稼動によって接触抵抗が増加し、最終的には破壊に至ることが知られている。これは、当初から存在する接触抵抗によるジュール熱発生によってZnTe/ZnSe界面に結晶欠陥が生じるためであると考えられている。

また、ZnTeは毒性を有する物質であり、多量の工業的使用は望ましいものではない。

他の手法による電極は、十分な低抵抗化が困難である、あるいは安定した再現

性に乏しいなどの問題から、現在実用化されていないのが現状である。

この他の技術として、コンタクト層としていわゆる $p^+$ 層を形成するために窒素Nを多量にドーピングして形成する技術なども開示されている（特開平07-029924公報）が、代表的II-VI族化合物半導体 $ZnSe$ のNによるアクセプタ密度上限は $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であることがわかっており（Journal of Crystal Growth、vol. 138 (1994)、pp. 677-685 / A. Ishibashi et al.）、十分に低抵抗なコンタクト層としての機能はいまだ不十分である。

特開平07-221348公報には、 $p$ 型II-VI族化合物半導体の上にコンタクト層として $p$ 型カルコパイライト層を有し、前記 $p$ 型カルコパイライト層の上に金属層を有する電極が開示されている。この技術は、本発明の半導体素子と類似した構成を有する。しかしながら開示されているカルコパイライト層の抵抗率は $10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 程度とやや高い。これは、カルコパイライト構造（黄銅鉱構造）を有する物質として、セレン化銅インジウム（ $CuInSe_2$ ）または硫化銅インジウム（ $CuInS_2$ ）のいずれかまたはその混晶を選択しているからに他ならない。キャリアの注入を担うカルコパイライト層の抵抗が高いとダイオード特性における電流立ち上り電圧が上昇し、また、動作時の発熱量が大きくなり素子の劣化を引き起こす問題がある。

またこれとは別に、 $n$ 型のII-VI族化合物半導体に正孔を注入する方法として $p$ 型カルコパイライト型化合物半導体を接合し $pn$ 接合を形成する技術が、例えば特公昭59-18877公報に開示されている。これはII-VI族化合物半導体が比較的容易に低抵抗 $n$ 型化が可能であるのに対して、 $p$ 型での低抵抗化が技術的に困難であった背景から開発された技術である。特公昭59-18877公報では、 $ZnS_{1-x}Se_x$ に容易に $p$ 型化可能なカルコパイライト型（黄銅鉱型）化合

物半導体  $\text{Cu}_{1-y}\text{Ag}_y\text{Ga}_{1-z}\text{Al}_z\text{S}_2$  を接合する技術が開示されている。これは半導体 p n 接合の p 領域部にカルコパイライト化合物、n 領域に上記 II - VI 族化合物半導体を利用するいわゆるヘテロ接合に関する技術である。なお、この技術は 接合形成のための結晶合成技術が困難であることから、また II - VI 族化合物半導体の p 型低抵抗化技術自身が進展したことから、実際には実用利用されていないのが現状である。

なお、カルコパイライト型（黄銅鉱型）化合物は、「薄膜太陽電池の基礎と応用」小長井 誠 編集、オーム社(2001)、pp. 175-192に記載されているように、現在太陽電池の活性部材料として研究開発が盛んに進められているものである。太陽電池用活性部材料として利用されているカルコパイライト型化合物は、8 族元素を含まず、1 e V 以上のバンドギャップを有する  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$  系材料が用いられている（「薄膜太陽電池の基礎と応用」小長井 誠 編集、オーム社(2001)、pp. 175-192）。太陽電池応用では、太陽光スペクトルとの整合の点からバンドギャップの大きさが重要である。この値が太陽電池の効率を決定する材料物性であり、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$  系材料が適当な値を有することから、その開発に注力が注がれている現状である。この分野の技術は、カルコパイライト型（黄銅鉱型）化合物を他の半導体と接合し、その電気キャリアを輸送しうる電氣的機能を利用するという点では、本発明と共通するものである。しかしながら、太陽電池が光エネルギーを電気エネルギーに変換する、すなわち光で生じたキャリアを電極へと取り出す技術であるのに対して、本発明は、半導体材料にキャリアを注入する電極に関する技術であるので、明確に異なる分野に属するものである。また、太陽電池用活性部材料として用いられているカルコパイライト型化合物は8族元素を含む物質ではない。8族元素を含むと物質の透

明性が失われ、太陽光スペクトルとの整合が損なわれるので、太陽電池に利用することができなくなるためである。

## 発明の開示

II-VI族化合物半導体における p 型オーミック接触電極の形成は、作製に複雑かつ繊細な操作を必要とする技術および毒性を有する材料を利用する技術あるいは再現性に乏しい技術であり、生産性、長期安定性に問題があった。そこで、さらに低抵抗で安定かつ毒性がなく生産性にすぐれた電極を形成する技術が求められている。

本発明の課題は、II-VI族化合物半導体における p 型オーミック接触電極の形成手法として、低抵抗で安定かつ毒性がなく生産性にすぐれた電極を形成する材料を提供し、すぐれた半導体素子を提供することにある。

また、本発明は、II-VI族化合物半導体に限らず、種々の材料（例えばIII-V族化合物半導体、有機物半導体）に適用可能な電極材料を提供し、すぐれた半導体素子を提供することを目的とする。

前記課題を解決し、所望の目的を達成するために、本発明は次のように構成されるものである。なお、付された数字は第1図のそれに一致する。

(1) 組成式  $A_x B_y C_z$  (A: 1 B 族金属元素から選ばれる少なくとも1種の元素、B: 8 族金属元素から選ばれる少なくとも1種の元素、C: S あるいは Se から選ばれる少なくとも1種の元素) で示される電極材料(半導体電極材料)とした。ただし、X、Y、Zは  $X + Y + Z = 1$  であり、 $0.20 \leq X \leq 0.35$ 、 $0.17 \leq Y \leq 0.30$ 、 $0.45 \leq Z \leq 0.55$  である。

ここで、A、B、Cは必ずしも1種の元素のみに限られず、例えばAはCuと

A g、BはF eとN i、CはSとS eを同時に含有するといったように複数の元素を含むこともできる。

そして、本願発明による「組成式 $A_xB_yC_z$ で示される材料からなる電極材料」は、「組成式 $A_xB_yC_z$ で示される材料を100%含んでいる電極材料」であってもよいし、また「組成式 $A_xB_yC_z$ で示される材料を主成分として、他の成分や元素を含んでいる電極材料」であってもよく、その具体例は後述する。

(2) Aの少なくとも一部がC u、Bの少なくとも一部がF eである(1)の電極材料とした。

C uおよびF eを含有する硫化物、セレン化物、あるいは硫化セレン化物は特に低抵抗化が可能であり電極材料として優れた特性を得ることができるものである。

(3) (1)または(2)に記載の電極材料が、黄銅鉱型(カルコパイライト型)構造を有することを特徴とする電極材料とした。

本発明者らは、本発明の電極材料が、電極材料の下層となる材料の結晶構造に依存せず、カルコパイライト型構造を形成可能な材料であることを見出した。すなわち、基板として、単結晶基板のみならず、多結晶基板やガラス基板、プラスチック基板等を採用することが可能である。従来、実用的な電気特性を得るためにはエピタキシャル成長が必須であり、所定の単結晶基板を用いる必要があった。これに対し、本発明の電極材料は、基板選定の自由度が非常に高いものである。

ガラス基板やプラスチック基板上に作製することが可能であるので、大型基板(例えば1m角)を用いて大面積デバイスを実現可能であり、また、小面積デバイスを作製する際にも、大面積基板を用いることにより、工程数を低減することが出来、また、コスト面においても有効である。



(4) II-VI族化合物半導体上に(1)～(3)いずれかの電極材料を接合したことを特徴とする半導体素子とした。

すなわち、II-VI族化合物半導体と、(1)～(3)いずれかの電極材料と、が接合した構造を有することを特徴とする半導体素子とした。

なお、本発明の電極材料は、II-VI族化合物半導体と接合させて用いることが好ましいが、その上下関係は問わない。すなわち、II-VI族化合物半導体の上に電極材料を積層させて用いることが出来、また、電極材料の上にII-VI族化合物半導体を積層させて用いても良い。上述のように、本発明の電極材料は、下層材料の結晶構造に依存せずにカルコパイライト型構造をとることが可能であるため、基板としてガラス基板やプラスチック基板等を用いることが可能であり、極めて有用な電極材料である。

また、本発明のII-VI族化合物半導体としては、ドーパントを含むp型半導体であっても良いし、同時二極性半導体でも良いことがわかった。同時二極性半導体とは、電子輸送性と正孔輸送性を同時に有する半導体である。同時二極性半導体に注入された電子と正孔は、同時二極性半導体内で互いに再結合し、通常、発光準位間のエネルギー差に相当する光を発する。ノンドープの同時二極性半導体は、歪みや欠陥を持たないため、発光部位における消光中心が無く、不要な波長の発光の誘発が抑制される等、発光効率の低下を抑制することができるので好ましい。

(5) 少なくとも表面がp型II-VI族化合物で構成された化合物半導体(100)上に(1)～(3)いずれかの電極材料(10)を接合したことを特徴とする半導体素子とした。すなわち、少なくとも最表層にII-VI族化合物半導体層を有する半導体と、前記II-VI族化合物半導体層を介して前記半導体と接合されてなる(1)～(3)いずれかに記載の電極材料と、を有することを特徴とする半導体素子とした。

化合物 $A_xB_yC_z$ は低抵抗であるため、従来用いられてきた配線材料（例えばAu線、ITO等々）を直接化合物 $A_xB_yC_z$ に接触させて配線を行うことが可能である。また、化合物 $A_xB_yC_z$ 上に電極金属(12)を積層し、これを配線材料との接触部として用いることも可能である。この場合、適正な電極金属材料の選択によって、配線と電極部分との密着性を高めこの部分の信頼性を向上させる効果を得ることなどが可能である。

(6) (4)の半導体素子において、p型II-VI族化合物半導体(200)の正孔注入電極部が、

化合物 $A_xB_yC_z$ と該II-VI族化合物半導体半導体との固溶体材料(20)からなる積層構造を有する半導体素子とした。

ただし、化合物 $A_xB_yC_z$ は(1)～(3)いずれかの電極材料である。

すなわち、少なくとも最表層にII-VI族化合物半導層を有する半導体と、前記II-VI族化合物半導体層を介して前記半導体と接合され、かつ、(1)～(3)いずれかに記載の電極材料からなる化合物 $A_xB_yC_z$ とII-VI族化合物半導体との固溶体材料からなる正孔注入電極部と、を有することを特徴とする半導体素子とした。

ここで、半導体の最表層に位置するII-VI族化合物半導体層と、正孔注入電極部に含まれているII-VI族化合物半導体が、同材料（同じ元素・組成・構造等）であっても良いし、異なる材料（異なる元素・組成・構造等）であってもよい。

(7) (6)の半導体素子において、化合物 $A_xB_yC_z$ とII-VI族化合物半導体からなる固溶体材料が、化合物 $A_xB_yC_z$ とII-VI族化合物半導体との固溶体からなる正孔注入電極部における化合物 $A_xB_yC_z$ 成分が、表面からp型II-VI族化合物半導体方向に向けて連続的、もしくはステップ的に減少することを特徴とする

半導体素子であることを特徴とする半導体素子とした。

ただし、化合物 $A_xB_yC_z$ は(1)～(3)いずれかの電極材料である。

すなわち、(6)の半導体素子において、前記正孔注入電極部における前記化合物 $A_xB_yC_z$ 成分が、表面からII-VI族化合物半導体層方向に向けて(正孔注入電極部の膜厚方向において、半導体層との接合部に向かって)連続的、もしくはステップ的に減少することを特徴とする半導体素子とした。

(8) (4)～(7)の半導体素子において、II-VI族化合物半導体が、II族元素として少なくともZnを含み、VI族元素として、S、Seから選ばれる少なくとも一種の元素を含む、ことを特徴とする半導体素子とした。

(9) III-V族化合物半導体と、(1)～(3)いずれかに記載の電極材料と、が接合した構造を有することを特徴とする半導体素子とした。

(10) 有機物半導体と、(1)～(3)いずれかに記載の電極材料と、が接合した構造を有することを特徴とする半導体素子とした。

すなわち、本発明の電極材料は、II-VI族化合物半導体のみならず、III-V族化合物半導体や、有機物半導体においても、正孔注入電極として有効であることを見出した。

(11) (4)～(10)の半導体素子において、前記半導体素子が半導体発光素子であることを特徴とする半導体素子とした。

黄銅鉱型(カルコパイライト型)化合物は、低抵抗p型半導体を得ることが容易であることが知られている。また、II-VI族化合物半導体は閃亜鉛鉱(zinc blend)型構造をとるが、黄銅鉱型化合物は閃亜鉛鉱型構造と非常に類似した構造をとることが知られている。すなわち黄銅鉱型構造は、閃亜鉛鉱型構造と原子配置は同様にこの単位胞をやや歪ませて、z軸方向に2段積層した構造である。

この構造の類似性に起因して、黄銅鉱化合物はII-VI族化合物半導体との間に混晶（固溶体の一態様）を形成することができる。すなわち、黄銅鉱化合物は、II-VI族化合物半導体と接合を形成する場合、接合部における歪みや欠陥生成のない原子レベルの傾斜構造を形成することが可能である。

黄銅鉱化合物がII-VI族化合物半導体と構造的および電氣的にスムーズに接合が可能である点、および黄銅鉱化合物が容易に低抵抗p型半導体に制御可能である点に着眼し、さらに黄銅鉱化合物の中でも低い抵抗率を実現可能である物質を選択して利用することで、新規で実用性に優れたp型II-VI族化合物半導体の低抵抗オーミック電極を得ることが本発明の本質的な特徴である。

黄銅鉱型構造を有する化合物は多くの物が知られているが、本発明では1B族元素 - 8族元素 - カルコゲン元素から成る物質を選定する。これは、これらの物質が容易に優れたp型低抵抗半導体を形成しうるからである。他の物質では十分な低抵抗化が困難であり、本発明の目的にかなう特性を得ることが困難である。

黄銅鉱化合物の中でも $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  は太陽電池用材料として盛んに研究開発が行われており、工業的な利用の立場から現在代表的な黄銅鉱化合物のひとつである。しかしながら、その抵抗率は $10^{-2} \Omega \text{cm}$ が限界であるとされている（「薄膜太陽電池の基礎と応用」小長井 誠 編集、オーム社(2001)、pp.175-192）。これに比して、1B族元素 - 8族元素 - Sおよび／あるいはSeからなる化合物は、これ以上に低い抵抗率を得ることが可能である。特に1B族元素としてCu、8族元素としてFeからなる $\text{CuFeS}_2$ 系あるいは $\text{CuFeSe}_2$ 系の材料は、薄膜での抵抗率が $10^{-3} \sim 10^{-4} \Omega \text{cm}$ という低い値を達成しうるものであり、低抵抗が要求される電極材料として好適である。 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 系材料は上記のごとくやや抵抗率が高いため、電極材料として用いると抵抗が大きく

なりジュール熱発生等の問題が生じる。

化合物 $A_x B_y C_z$ からなる半導体電極材料の成分の含有比率は、  
 $0.20 \leq X \leq 0.35$ 、 $0.17 \leq Y \leq 0.30$ 、 $0.45 \leq Z \leq 0.55$ （ただし、 $X + Y + Z = 1$ ）、  
であることが望ましい。

この範囲を超える成分比率であると、化合物が高抵抗であり本発明の目的にかなわない、あるいは黄銅鉱型以外の構造を有する相（例えばpyrite  $FeS_2$ 、bornite  $Cu_5FeS_4$  など）が多量に生じII - VI族化合物半導体との間にオーミック接合が形成されにくい、という問題が生じる。

なお、元素半径およびそのとり得る電荷価数等を考慮すると、化合物 $A_x B_y C_z$ にはこの材料の上記のごとき特性を決定的に損なわない範囲において、10mol%程度を限度として、アルカリ元素、アルカリ土類元素、Zn、Cd、Al、Ga、In、Ge、Sn、As、Sbなどの元素が導入可能である。

II - VI族化合物半導体としては、本発明の電極材料と容易に固溶体を形成する閃亜鉛鉱構造を有することが必要である。この観点から、II族元素としてZn、VI族元素としてS、Seから選ばれる元素からなる化合物、あるいは $ZnS_x Se_{(1-x)}$ のごときこれら化合物の混晶であることが望ましい。さらに、結晶構造として閃亜鉛鉱型が保存される範囲内においてわずかにMgやCdを含有することも可能である。接合を形成するII - VI族化合物半導体はその最表面が真性半導体の状態であっても接合可能であるが、少なくとも表面がp型であるとさらに好適である。最表面のp型層が従来知られているいわゆるコンタクト層として機能し、オーミック性接合形成をより容易にするためである。

上記のとおり、p型II - VI族化合物半導体上に $A_x B_y C_z$ を直接積層しオーミック接合を得ることが可能であるが、p型II - VI族化合物半導体との間の接合を、

次のように構成することも可能である。

(1) II - VI族化合物半導体と $A_xB_yC_z$ とからなる固溶体材料を、II - VI族化合物半導体に接合する。

$A_xB_yC_z$ とII - VI族化合物半導体は構造の類似性から固溶体を形成することができるので、このような構成が可能である。

(2) II - VI族化合物半導体と $A_xB_yC_z$ とからなる固溶体材料であり、表面からII - VI族化合物半導体の方向に向けて、II - VI族化合物半導体の成分が連続的に増加する材料を配置する。

上記のとおり、構造の類似性からII - VI族化合物半導体と $A_xB_yC_z$ との固溶体は連続的に組成変化させることができるので、このような構成が可能である。

(3) II - VI族化合物半導体と $A_xB_yC_z$ とからなる固溶体材料の積層構造であり、表面からII - VI族化合物半導体の方向に向けて、II - VI族化合物半導体の成分がステップ状に漸増する材料を配置する。

上記のとおり、構造の類似性からII - VI族化合物半導体と $A_xB_yC_z$ との固溶体は連続的に組成変化させることができるので、このような構成が可能である。

このように、本発明は、II-VI族化合物半導体におけるp型オーミック接触電極の形成手法として、低抵抗で安定かつ毒性がなく生産性にすぐれた電極を形成する技術を提供するものであるが、発明者らは半導体発光素子として、発光層がp型半導体のみならず、同時二極性を示す半導体にも適用できることを見出した。さらに発明者らは、本発明の電極材料が、発光素子がIII-V族化合物半導体、有機物半導体の場合にも適用できることを見出した。本発明の電極は、この構成の発光素子の電極としても利用することが可能である。

### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明による半導体素子の構成概念図である。

第2図は、実施例1で述べた、本発明によるCu-Fe-S膜の電流-電圧特性の一例を示す図である。

第3図は、実施例16の円形電極の形状を示す図である。

第4図は、実施例16の円形電極を用いて測定した電流-電圧特性を示す図である。

第5図は、実施例16で示したダイオードを模式的に示す図である。

第6図は、実施例16で示したダイオードの電流-電圧特性を示す図である。

第7図は、実施例18で示したダイオードを模式的に示す図である。

第8図は、実施例1～8および実施例10～15にかかる図であり、その組成を三角図プロットした図である。

第9図は、実施例20にかかり、ダイオードの電圧電流特性を示す図である。

第10図は、実施例20にかかり、ダイオードの発光スペクトルを示す図である。

第11図は、実施例21にかかり、ダイオードの電圧電流特性を示す図である。

第12図は、実施例21にかかり、ダイオードの発光スペクトルを示す図である。

第13図は、実施例22にかかり、ダイオードの電圧電流特性を示す図である。

第14図は、実施例22にかかり、ダイオードの発光スペクトルを示す図である。

第15図は、実施例23にかかり、ダイオードの電圧電流特性を示す図である。

第16図は、実施例23にかかり、ダイオードの発光スペクトルを示す図であ

る。

第17図は、実施例1～15にかかり、その組成と測定された抵抗率のデータを表1に示した図である。

第18図は、実施例16～18にかかり、その組成と測定された抵抗率のデータを表2に示した図である。

第19図は、参考例1～3にかかり、その組成と測定された抵抗率のデータを表3に示した図である。

第20図は、実施例24の電極を用いて測定した電流 - 電圧特性を示す図である。

第21図は、実施例26の電極を用いて測定した電流 - 電圧特性を示す図である。

## 発明の効果

本発明によれば、II-VI族化合物半導体におけるp型オーミック接触電極の形成手法として、低抵抗で安定かつ毒性がなく生産性にすぐれた電極を形成する技術が提供され、II-VI族化合物半導体素子において、低しきい値、長寿命素子などが実現できる。

また、本発明によれば、II-VI族化合物半導体のみでなく、III-V族化合物半導体や有機物半導体にも有効な電極材料が提供される。本電極材料は、単結晶基板だけでなく、多結晶基板、ガラス基板、プラスチック基板等においても、実用的な電気特性を得ることが可能である。

## 発明を実施するための最良の形態



以下、本発明の実施の形態を、実施例によってさらに詳細に説明する。

### [実施例 1]

#### <電極材料合成>

Cu (純度99.99%)、Fe (純度99.99%)、S (純度99.9999%) の各粉末原料を、0.245:0.245:0.51 (mol比) で含量2.0 g となるよう秤量・混合し、石英ガラス管中におよそ $10^{-3}$  Torrで真空封入した。450℃-10時間、975℃-24時間の熱処理を施した。昇温速度および降温速度はともに2度/分とした。得られた材料を粉砕・細粒化しXRD (X線回折) 解析を行ったところ、黄銅鉱構造を有すると同定された。

この材料を油圧プレス (圧力 500kgf/cm<sup>2</sup>) によって径12mm、厚さ1.5mmのペレットに加圧成型した。このときの気孔率はおよそ10%であった。このペレットを用いて、伝導型確認のためにSeebeck効果起電力の測定を行ったところ、正の温度差 (8度) に対して負の起電力 (-0.41 mV) が得られ、p型伝導体であることがわかった。同様にこのペレットを用いて、電気抵抗率を4探針法で測定したところ、0.2 Ω cmであり良好な伝導性を有することが確認された。

#### <成膜およびその膜の特性>

上記加圧成型ペレットを原料として、絶縁性のZnSe基板 (結晶面方位(100)) にMo製ボートを用いて加熱蒸着成膜を行った。基板温度は150℃とした。得られた厚さ1.0 μmの膜は、p型伝導を示しキャリア濃度 $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 、電気抵抗率 $6 \times 10^{-4} \text{ Ω cm}$  と非常に高い伝導特性を有することがわかった。抵抗率が原料ペレットにくらべて非常に小さくなったのは、成膜により緻密な粒子間接触が得られたためと考えられる。

XRD解析おこなったところ、この薄膜は黄銅鉱構造を有していた。また、ICP分析により膜の組成を確認したところ、 $\text{Cu}_{0.246}\text{Fe}_{0.242}\text{S}_{0.512}$  であり、

ほぼ原料と同じであることがわかった。

この膜上に径1mm－間隔3mmのA l 電極を蒸着法により形成した。第2図に示す電流－電圧特性のとおりこの電極間に非常に良好な低抵抗の接合が形成されていることがわかった。

ここではA l を電極金属として用いたが、この薄膜は高いキャリア濃度・高い伝導性を有するものであるので、電極金属に対する制限はなく、A u、I n、P t、P d 等他の金属でも同様電流－電圧特性が得られる。

#### [実施例2～18]

表1(第17図)、および表2(第18図)に示した組成で、実施例1と同様に合成を行った。使用したS e、A g、C o、N iの純度は99.99%である。実施例1と同様に抵抗率を測定したところ、表1(第17図)および表2(第18図)に示すとおり、いずれも良好な低抵抗伝導体であることがわかった。XRD解析を行ったところ一部の組成では黄銅鉱以外の相(pyrite F e S<sub>2</sub>、bornite C u<sub>5</sub>F e S<sub>4</sub>など)が見られたが、その量は5%以下のわずかなものであり、ほぼ黄銅鉱構造の物質が合成されていることがわかった。

なお、第8図は、実施例1～8および実施例10～15の組成を三角図プロットしたものである。図中、点線(---)で囲った領域は、化合物A<sub>x</sub>B<sub>y</sub>C<sub>z</sub>で、AをC u、BをF e、CをSとした時の、本発明の電極材料の組成領域である。

#### [参考例1]

C u、F e、S をmol比で0.40:0.15:0.45となるよう秤量混合し、実施例1と同様に合成を行った。抵抗率を測定したところ、3Ωcmと大きい値を示した。XRD解析を行ったところ黄銅鉱相はわずかであり、bornite C u<sub>5</sub>F e S<sub>6</sub>が多量に含まれていることがわかった。

## [参考例 2～3]

表 3 (第 19 図)に示した組成で、実施例 1 と同様に合成を行った。抵抗率を測定したところ表 3 (第 19 図)に示すとおり大きい値を示した。XRD 解析を行ったところ黄銅鉱相はわずかであり、参考例 2 では  $\text{FeS}_2$ 、参考例 3 では  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$  が多量に含まれていることがわかった。

## [実施例 16]

## &lt;成膜と接触抵抗&gt;

高抵抗  $\text{GaAs}$  基板上に MBE (分子線エピタキシー) 法で成膜した N ドープ  $\text{p-ZnSe}$  (キャリア濃度  $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) 上に、実施例 1 と同様に合成した材料を原料として、第 3 図に示す円形形状 (径  $1\text{mm}$  の中央電極、その周囲に  $0.2\text{mm}$  の間隔をおいて外径  $3\text{mm}$  の外周電極) で、基板温度を  $150^\circ\text{C}$  として蒸着成膜を行った。さらにこの上に同形状で  $\text{Al}$  を蒸着成膜した。

第 3 図は実施例 16 の円形電極の形状を示す図である。この円形電極を用いて測定された、この電極間の電流－電圧特性は、第 4 図に示すとおりであり、しきい電圧のない線形の特性を示した。

さらに、特開平 6-333958 公報と同様に、トランスマッションラインモデル (TLM) パターンを、実施例 1 と同様に合成した材料を原料として、上記同様に上記 N ドープ  $\text{p-ZnSe}$  上に形成し、さらにこのパターン上に同形状で  $\text{Al}$  を蒸着成膜した。

このパターンを用いて接触抵抗を評価したところ、 $5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}^2$  と良好な値を示した。

上記実施例では、p 型 II-VI 族化合物半導体として  $\text{ZnSe}$  ( $\text{Zn}$ ,  $\text{Se}$  を含むことを意味し、それらの含有率を規定するものではない。以下、同様。) を用

いたが、他の同族化合物半導体、例えば  $\text{ZnSSe}$ 、 $\text{ZnMgSe}$ 、 $\text{ZnMgSSe}$  等を用いても同様の効果がある。

#### <ダイオード作製>

第5図は実施例16のダイオードを模式的に示す図である。この図に示された構造のダイオードを作製した。抵抗率  $2\ \Omega\text{cm}$  の  $n$  型  $\text{ZnSe}$  単結晶基板（結晶面方位(100)）上に、上記と同様にMBE（分子線エピタキシー）法で  $n$  ドープ  $p$  -  $\text{ZnSe}$ （キャリア濃度  $2 \times 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$ ）を成膜した。さらにこの上に実施例1と同様に合成した材料を原料としておよそ  $1\text{mm}\ \phi$  で厚さ  $0.5\ \mu\text{m}$  の蒸着を行い、さらにこの上に同形状で  $\text{Al}$ （ $0.1\ \mu\text{m}$  厚）を蒸着成膜した。これを電極Aとする。なお、この  $\text{Al}$  蒸着の際、図のように電極Aからの距離およそ  $2\text{mm}$  の位置の  $n$  -  $\text{ZnSe}$  基板上にも直接  $\text{Al}$  の蒸着膜を取り付けた。これを電極Bとする。この後、基板ごと  $350^\circ\text{C}$  - 2分の熱処理を施した。

電極Aを正極、電極Bを負極としてその電流-電圧特性を観察した。第6図に示すとおり  $+3\text{V}$  付近にしきい値を示す整流特性が得られた。

このしきい値以上の電圧印加では、 $p$  -  $\text{ZnSe}/n$  -  $\text{ZnSe}$  の界面からピーク波長およそ  $465\text{nm}$  の発光が観察された。

#### [実施例17]

<  $(\text{Cu}_{0.245}\text{Fe}_{0.245}\text{S}_{0.51})_{0.9} - (\text{ZnSe})_{0.1}$  固溶体の合成とその特性 >

実施例1と同様に合成した  $\text{Cu}-\text{Fe}-\text{S}$  化合物と  $\text{ZnSe}$  粉末（純度99.999%）を、 $\text{mol}$  比9:1で混合・細粒化した。これを実施例1と同様に加圧成型しペレット化した。このペレットを石英ガラス管中におよそ  $10^{-3}\ \text{Torr}$  で真空封入し、 $950^\circ\text{C}$  - 8時間の焼成熱処理を施した。ペレットを取り出しXRD解析を行ったところ、 $\text{ZnSe}$  原料に見られた閃亜鉛鉱型構造が見られず、黄銅鉱型構造を有しており、

ZnSeが $\text{Cu}_{0.245}\text{Fe}_{0.245}\text{S}_{0.51}$ に固溶したことがわかった。

上記焼成処理を行った材料がp型伝導を示し、抵抗率 $12\ \Omega\text{cm}$ を有することを確認した。

#### <成膜およびその膜の特性>

上記焼成処理ペレットを原料として、絶縁性のZnSe基板（結晶面方位(100)）にMo製ボートを用いて加熱蒸着成膜を行った。基板温度は $150^\circ\text{C}$ とした。得られた厚さ $1.0\ \mu\text{m}$ の膜は、p型伝導を示し抵抗率 $3 \times 10^{-3}\ \Omega\text{cm}$ と非常に高い伝導特性を有することがわかった。XRD解析おこなったところ、この薄膜は黄銅鉱構造を有していた。

この膜上に径1mm—間隔3mmのAl電極を蒸着法により形成し電流—電圧特性を観察したところしきい電圧のほぼ見られない線形の特性が得られた。電極間に非常に良好な低抵抗のオーミック接合が形成されていることがわかった。

#### <ダイオード作製>

実施例1で合成した材料を上記 $(\text{Cu}_{0.245}\text{Fe}_{0.245}\text{S}_{0.51})_{0.9}-(\text{ZnSe})_{0.1}$ 固溶体に変更した以外は実施例16と同様に、ダイオードを作製した。第6図と同様な良好な整流特性が得られた。また、しきい値以上の電圧印加では、p-ZnSe/n-ZnSeの界面からピーク波長およそ465nmの発光が観察された。

#### [実施例18]

実施例17と同様に、実施例1と同様に合成したCu-Fe-S（「Cu-Fe-S」の表記は、実質的にCu、Fe、Sからなることを意味し、それらの含有率を規定するものではない。以下、同様。）化合物とZnSe粉末（純度99.999%）をmol比9:1、5:5、1:9とした材料を合成した。各材料を $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ とする。これらの材料を用いて実施例16、17と同様に、ダイオードを作製した。

第7図に模式図を示すとおり、 $\text{Al}/\alpha/\beta/\gamma/\text{p-ZnSe}/\text{n-ZnSe}$ からなる積層構造を有している。 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 各層の厚さはそれぞれ $0.15\mu\text{m}$ である。第6図と同様な良好な整流特性が得られた。また、しきい値以上の電圧印加では、 $\text{p-ZnSe}/\text{n-ZnSe}$ の界面からピーク波長およそ $465\text{nm}$ の発光が観察された。

#### [実施例19]

実施例18で作製した $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ を高抵抗 $\text{ZnSe}$ 基板上に $\alpha/\beta/\gamma/\text{ZnSe}$ の構造で蒸着成膜（各層の厚さ $0.15\mu\text{m}$ ）を行い、さらに $350^\circ\text{C}$ —5分の熱処理を加えた。この膜の元素濃度分布をSIMS（2次イオン質量分析）で観察したところ、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ の界面があいまいになっており、 $\alpha\rightarrow\beta\rightarrow\gamma$ の順に $\text{Zn}$ および $\text{Se}$ の含有量が連続的に増加していることがわかった。実質的に $\alpha\rightarrow\beta\rightarrow\gamma$ のように連続的に組成が変化していることがわかった。

実施例18で作製したダイオードに $350^\circ\text{C}$ —5分の熱処理を加え、電流—電圧特性を観察したところ、第6図と同様な良好な整流特性が得られた。実施例18では $\alpha/\beta/\gamma$ のステップ状に成分比が変化する積層構造であったが、この例のように実質的に連続的な組成変化を持たせた場合も、良好な特性が得られることがわかった。

また、しきい値以上の電圧印加では、 $\text{p-ZnSe}/\text{n-ZnSe}$ の界面からピーク波長およそ $465\text{nm}$ の発光が観察された。

#### [実施例20]

$\text{n}$ 型 $\text{ZnSe}$ 単結晶基板と $\text{N}$ ドープ $\text{p-ZnSe}$ の間に $\text{ノンドープZnSe}$ を挿入した以外は実施例16と同様のダイオードを作製した。発光層を形成する同時二極性半導体として $\text{ノンドープZnSe}$ を利用したことになる。同時二極性半

導体とは、電子輸送性と正孔輸送性を同時に有する半導体である。同時二極性半導体に注入された電子と正孔は、同時二極性半導体内で互いに再結合し、通常、発光準位間のエネルギー差に相当する光を発する。

ノンドープの同時二極性半導体は、歪みや欠陥を持たないため、発光部位における消光中心が無く、不要な波長の発光の誘発が抑制される等、発光効率の低下を抑制することができるので好ましい。

ノンドープ ZnSe 層は実施例 16 と同様に MBE 法で作製した。ノンドープ ZnSe、N ドープ p-ZnSe 各層の厚さはそれぞれ 100nm、500nm とした。このダイオードの電圧電流特性曲線を第 9 図に示す。良好なダイオード特性が得られた。第 10 図は +5V を印加した際に得られた発光スペクトルである。460nm にピークを持つ発光が得られた。

#### [実施例 21]

ノンドープ ZnSe 層に替えて 100nm 厚さの Cu と Al をドープした ZnSe (ZnSe : Cu、Al) 層を挿入した以外は実施例 20 と同様のダイオードを作製した。Cu と Al の各濃度は  $1 \times 10^{-3}$  原子パーセントとした。このダイオードの電圧電流特性曲線を第 11 図に示す。良好なダイオード特性が得られた。第 12 図は +5V を印加した際に得られた発光スペクトルである。600nm 付近にピークを有する発光であった。ここで、ZnSe に添加された Al はドナー準位を、Cu はアクセプタ準位を形成する。これらの準位はドナー-アクセプター対を形成し、効率の良い電子-正孔の再結合中心となり、効率のよい発光中心として機能している。ここで確認された発光は、両電極から ZnSe : Cu、Al 層に注入されたキャリアが、ドナー-アクセプター対 (Cu、Al イオン対) に捕獲され再結合発光したものと考えられる。

## [実施例 2 2]

ノンドープ ZnSe 層に替えて 100nm 厚さの PbSe などの結晶分散 ZnSe 層を挿入した以外は実施例 20 と同様のダイオードを作製した。PbSe ナノ結晶分散 ZnSe 層の作製は次のように行った。

MBE 成膜装置を用い、Zn セルおよび Se セルから、各成分の分子線を放出させるとともに、有機溶剤に分散した ZnSe 被覆 PbSe ナノ結晶(直径 4.8 nm、粒径平均値に対する粒径標準偏差の比(CV 値) 3 %)を、エレクトロスプレー法により、分子線として放出し、3 分子線ともに基板に照射して、PbSe ナノ結晶の分散した ZnSe 薄膜を成膜した。PbSe ナノ結晶の体積分率は 3% 程度である。

このダイオードの電圧電流特性曲線を第 13 図に示す。良好なダイオード特性が得られた。第 14 図は +5V を印加した際に得られた発光スペクトルである。525nm 付近にピークを有する発光であった。

なお、得られた発光は、導入した PbSe ナノ結晶の発光スペクトルとほぼ同一のものであった。すなわち、両極から注入された電子・正孔の両キャリアが、導入した PbSe に捕獲され PbSe を発光中心として再結合したことがわかった。

## [実施例 2 3]

実施例 16 において N ドープ p-ZnSe と Al 電極との間に挿入した材料を、Cu-Fe-S 材料と p-ZnSe との交互堆積膜に変更した以外は実施例 16 と同様にダイオードを作製した。Cu-Fe-S 材料と p-ZnSe との交互堆積膜は、次のとおり作製した。Cu-Fe-S 材料は実施例 1 で作製したものと同様であり、その膜厚が下方から 0.4 nm、0.4 nm、0.6 nm、0.8 nm、1.0 nm、1.2 nm、1.4 nm である。ZnSe の膜厚は一律に 2 nm で



ある。この交互堆積膜の最上部には上記Cu-Fe-S材料を $1\mu\text{m}$ の膜厚で成膜した。成膜はMoボートを用いた抵抗加熱蒸着法で行った。第15図のように実施例16と同様に良好な整流特性が得られ、第16図のようにしきい値以上の電圧印加によってp-ZnSe/n-ZnSeの界面からピーク波長およそ465nmの発光が観察された。この構造は、実質的に表面からp型ZnSeに向けてCu-Fe-S材料の成分が漸減した結晶を形成していることになる。このような構造で傾斜組成を持たせ機能させることも可能である。

なお、これら実施例では化合物 $A_xB_yC_z$ および $A_xB_yC_z$ とII-VI族化合物半導体との固溶体材料の成膜を抵抗加熱真空蒸着法を用いて行ったが、他の成膜技術すなわち電子ビーム蒸着法やMBE法などによっても同様の効果が得られるものである。また、これら実施例では製膜の原料に、 $A_xB_yC_z$ および $A_xB_yC_z$ とII-VI族化合物半導体との固溶体材料を用いたが、原料として、例えば硫化物 $Cu_2S$ 、 $FeS_2$ 、 $ZnS$ 、セレン化物 $Cu_2Se$ 、 $FeSe_2$ 、 $ZnSe$ などを用いることも可能である。さらには、Cu、Fe、Zn、S、Se等の単体を原料に用いることも可能である。それぞれの製膜技術において適当な原料を選定し使用することが可能である。

#### [実施例24]

本実施例は、本発明の電極材料を、p型のIII-V族化合物半導体と接合させた実施例である。

サファイア基板上に、原料にトリメチルガリウム、トリメチルインジウム、アンモニアを用いて、有機金属化学気相堆積法(MOCVD)により、Mgドープp型InGa<sub>0.5</sub>N(キャリア濃度 約 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )を成長させた。この上に、実施例16と同様に、第3図の形状の電極を形成した。ただし、実施例16と異なり、基板保

持温度は350℃とした。

得られた半導体素子における、電極間の電流－電圧特性を第20図に示す。第20図に示すように、しきい電圧のない線形の特性が得られた。すなわち、本発明の電極材料が、p型III－V族半導体に対しても有効に作用することが確認された。

#### [実施例25]

本実施例は、ガラス基板上に本発明の電極材料を適用したものである。

高純度Cu、Fe、Se（各純度5N、5N、6N）を原料に用いて抵抗加熱型蒸着装置によってガラス上にCu－Fe－Se膜の製膜を行った。成膜は、BN製のルツボ内で各原料を1000、1350、150℃に保持し室温に保持した無アルカリガラス（Cornig社製 #7059）基板上に同時に照射して、膜を堆積させることにより行った。

蒸着装置より取り出し、窒素雰囲気下400℃にて5分間、ポストアニールを施し、厚さ0.45μmの膜を得た。得られた膜は、XRD解析から、黄銅鉱型構造を有することがわかった。また、ICP分析から、Cu、Fe、Seの各濃度は、26、23、51 at%であることがわかった。また、Seebeck効果起電力測定では、正の温度差（+5℃）に対して負の起電力（－0.5mV）が得られ、p型半導体であることがわかった。4探針法による電気伝導度は0.012Ωcmであった。

なお、成膜時の基板温度を320℃に保持し、ポストアニールを施さない以外はこれと同様に作製した厚さ0.42μmの膜でも、同様に抵抗率0.008Ωcmの良好な低抵抗p型半導体膜を得ることができた。なお、ICP分析から、この膜のCu、Fe、Seの各濃度は、25、23、52 at%であることがわかった。

上記のように、単結晶と異なり周期的結晶格子を持たずランダム構造を有する

ガラスからなる基板を用いても、良好に低抵抗な p 型半導体が得られることがわかった。実用的な電気特性を得るためにはエピタキシャル成長が必須な多くの他の半導体材料と異なり、基板選定の自由度が非常に高い点がこの材料の大きな特長である。

#### [実施例 26]

本実施例は、本発明の電極材料を、p 型の有機物半導体と接合させた実施例である。

無アルカリガラス (Cornig 社製 #7059) 基板上にランプ加熱真空蒸着法によって作製した厚さ 150nm のトリフェニルジアミン (TPD) 膜上に、実施例 1 と同様に合成した材料を加圧成型したペレットを原料として、パルスレーザ堆積法 (PLD 法) を用いて第 3 図の形状の厚さ 100nm の円形電極を形成した。この円形電極上に、実施例 16 と同様に Al を真空蒸着法により約 80nm 堆積させた。レーザ光源には 366nm-Q スイッチ YAG (約 300mJ/パルス、ビーム径約 8mm、10Hz、パルス幅約 5nsec) を用いた。中央電極と外周電極との間に、Al/(Cu, Fe, Se) 電極材料/TPD/(Cu, Fe, Se) 電極材料/Al という構造を形成したことになる。

なお、TPD および Al の製膜時は基板保持温度を室温とし、(Cu, Fe, Se) 電極材料製膜時の基板保持温度は 50°C とした。同様に作製した別の試料の ICP 分析結果によれば、この (Cu, Fe, Se) 電極材料膜は、Cu, Fe, S がそれぞれ 25、24.5、50.5 at% 含まれた組成であり、原料とほぼ同一の組成であることがわかった。

得られた半導体素子における電極間の電流-電圧特性は、第 21 図に示すとおりである。しきい電圧のない線形の特性が得られた。TPD は代表的な p 型有機物

半導体のひとつである。すなわち p 型有機物半導体に対してもこの電極材料が有効に作用することが確認された。

## 請 求 の 範 囲

1. 組成式 $A_x B_y C_z$  で示される電極材料であって、  
Aは1B族金属元素から選ばれる少なくとも1種の元素、  
Bは8族金属元素から選ばれる少なくとも1種の元素、  
CはSあるいはSeから選ばれる少なくとも1種の元素、からなり、  
モル比X、Y、Zは $X+Y+Z=1$ で、 $0.20 \leq X \leq 0.35$ 、 $0.17 \leq Y \leq 0.30$ 、 $0.45 \leq Z \leq 0.55$ であることを特徴とする電極材料。
2. 請求項1記載の電極材料において、  
前記Aの少なくとも一部がCuであり、前記Bの少なくとも一部がFeであることを特徴とする電極材料。
3. 請求項1又は2記載の電極材料が、黄銅鉱型（カルコパイライト型）構造を有することを特徴とする電極材料。
4. II-VI族化合物半導体と、請求項1～3いずれかに記載の電極材料と、が接合した構造を有することを特徴とする半導体素子。
5. 少なくとも最表層にII-VI族化合物半導体層を有する半導体と、  
前記II-VI族化合物半導体層を介して前記半導体と接合されてなる請求項1～3いずれかに記載の電極材料と、  
を有することを特徴とする半導体素子。
6. 少なくとも最表層にII-VI族化合物半導層を有する半導体と、  
前記II-VI族化合物半導体層を介して前記半導体と接合され、かつ、請求項1～3いずれかに記載の電極材料からなる化合物 $A_x B_y C_z$  とII-VI族化合物半導体との固溶体材料からなる正孔注入電極部と、

を有することを特徴とする半導体素子。

7. 請求項6記載の半導体素子において、

前記正孔注入電極部における前記化合物 $A_x B_y C_z$ 成分が、表面からII-VI族化合物半導体層方向に向けて連続的、もしくはステップ的に減少することを特徴とする半導体素子。

8. 請求項4～7いずれかに記載の半導体素子において、

II-VI族化合物半導体が、II族元素として少なくともZnを含み、VI族元素として、S、Seから選ばれる少なくとも一種の元素を含むことを特徴とする半導体素子。

9. III-V族化合物半導体と、請求項1～3いずれかに記載の電極材料と、が接合した構造を有することを特徴とする半導体素子。

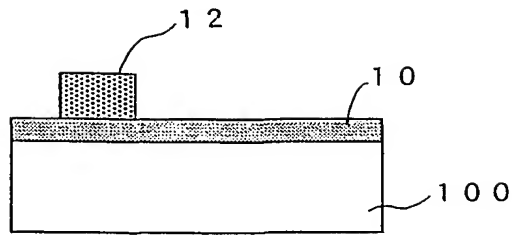
10. 有機物半導体と、請求項1～3いずれかに記載の電極材料と、が接合した構造を有することを特徴とする半導体素子。

11. 請求項4～10いずれかに記載の半導体素子において、

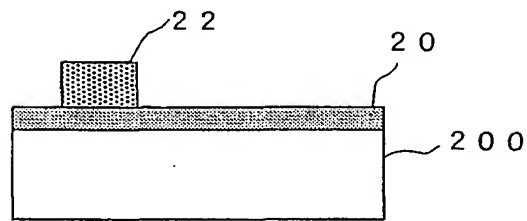
前記半導体素子が半導体発光素子であることを特徴とする半導体素子。

1/11

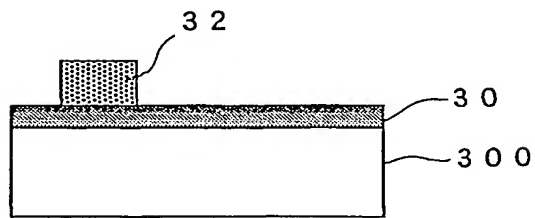
第1図



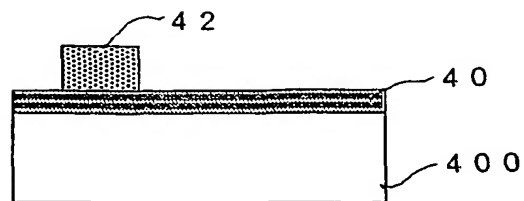
(1)



(2)



(3)



(4)

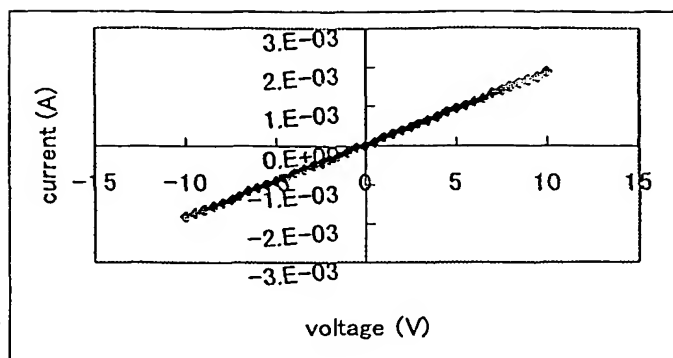
945 3000 30 01 2004

945 3000 30 01 2004

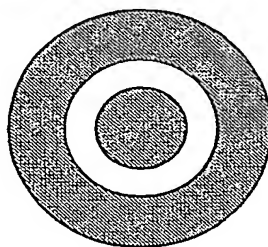


2/11

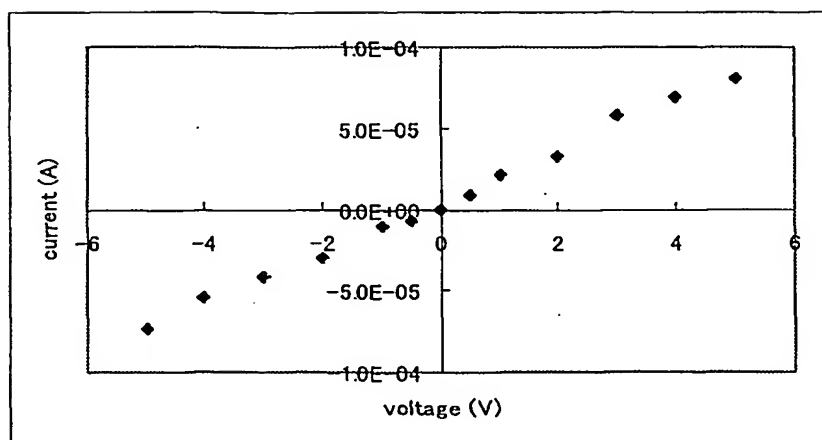
第2図



第3図



第4図

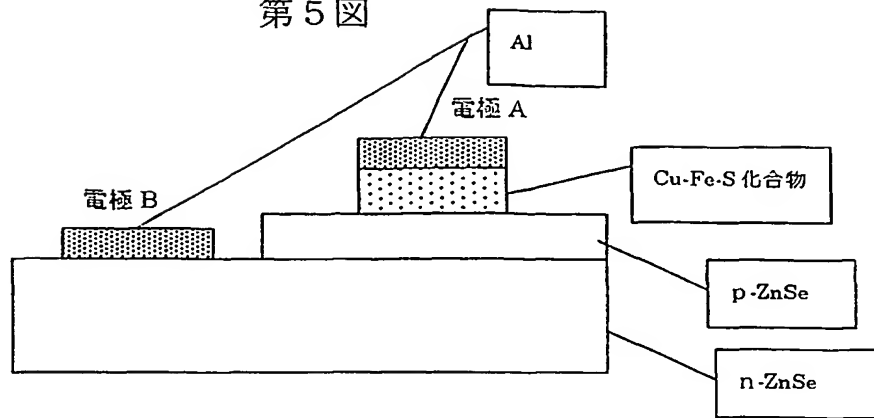


BT15 REC'D BY PTO 30 NOV 2004

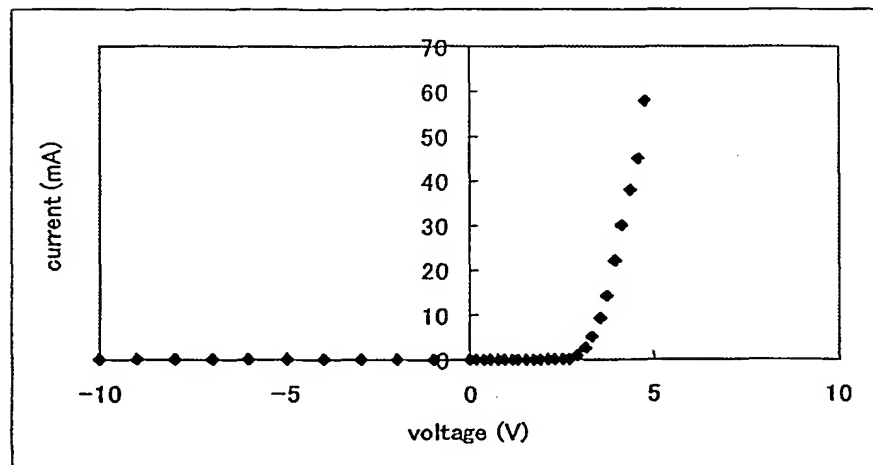
وہاں پر ( ) کے ساتھ ساتھ ( ) کے ساتھ

3/11

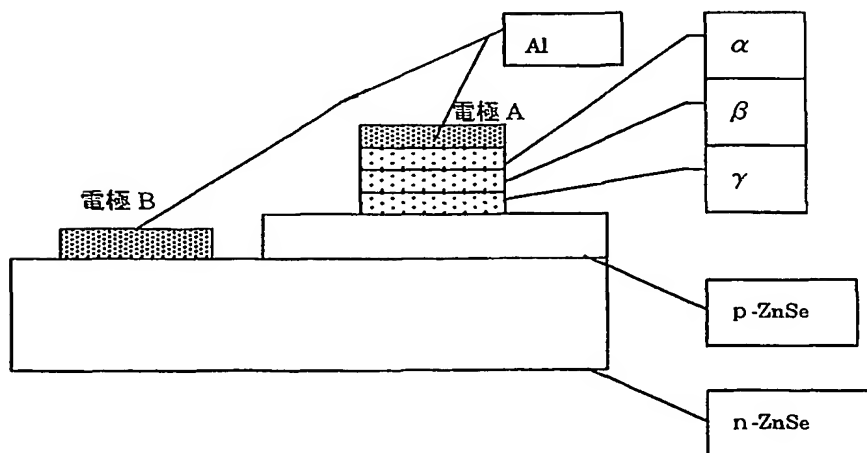
第5図



第6図



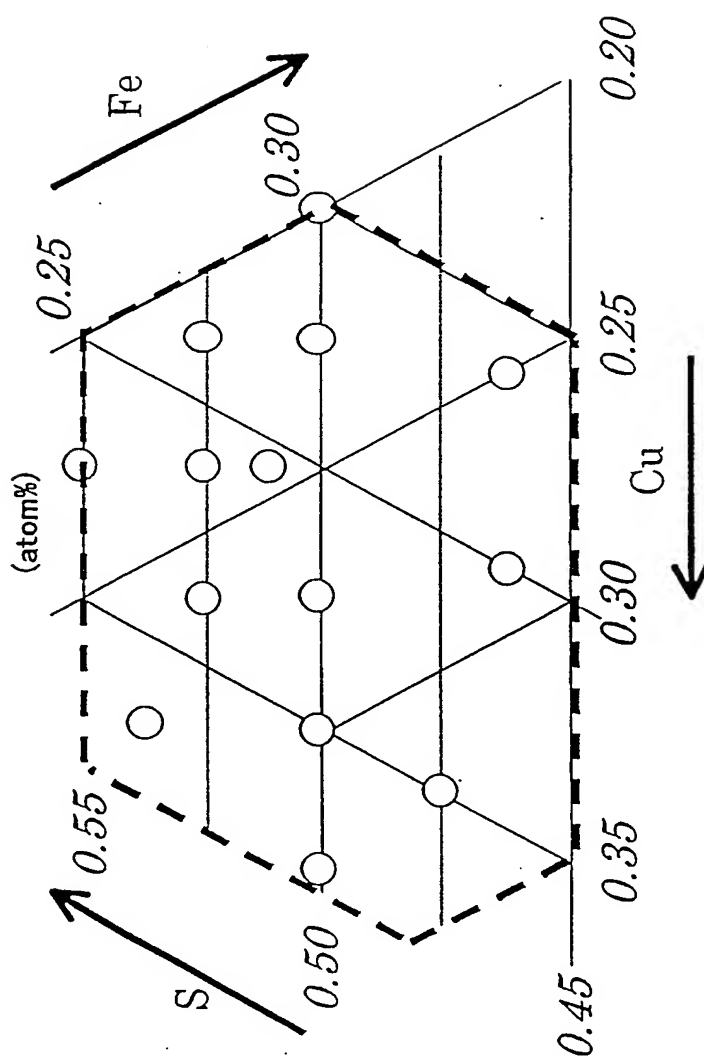
第7図



BT15 Rec'd PCT/PTO 30 NOV 2004

BT15 Rec'd PCT/PTO 30 NOV 2004

第8図

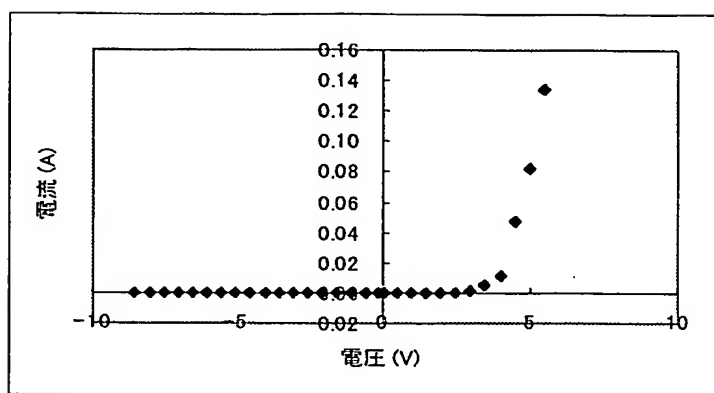


OFFICE OF THE ATTORNEY GENERAL  
17 2004

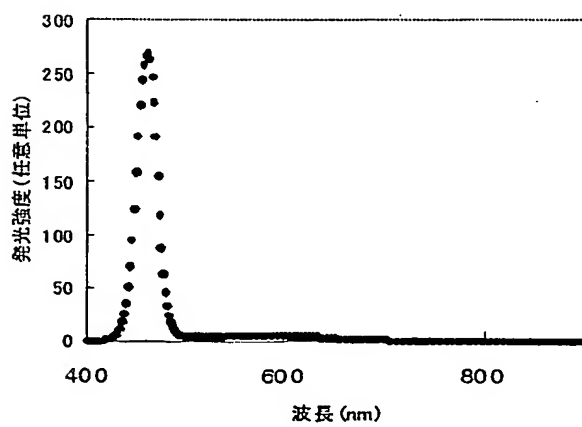
THE PROSECUTOR GENERAL

5/11

第 9 図



第 10 図



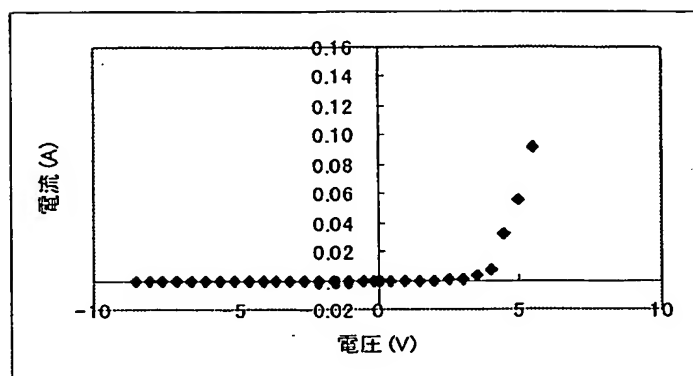
916-867-1111

THIS PAGE IS A

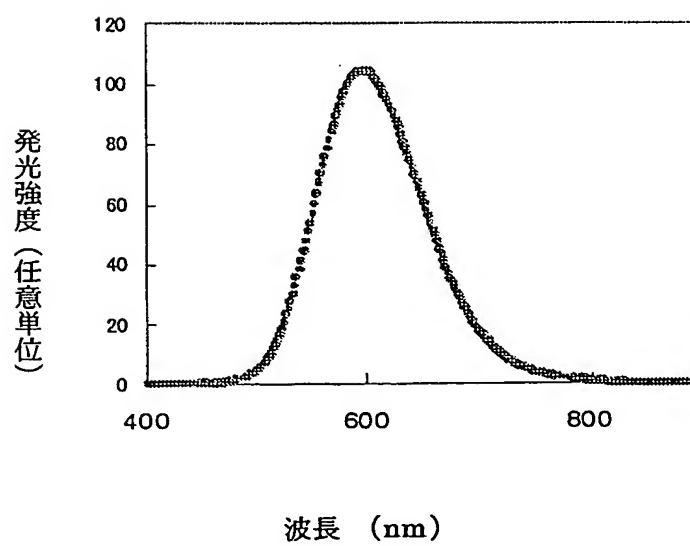


6/11

第 1 1 図



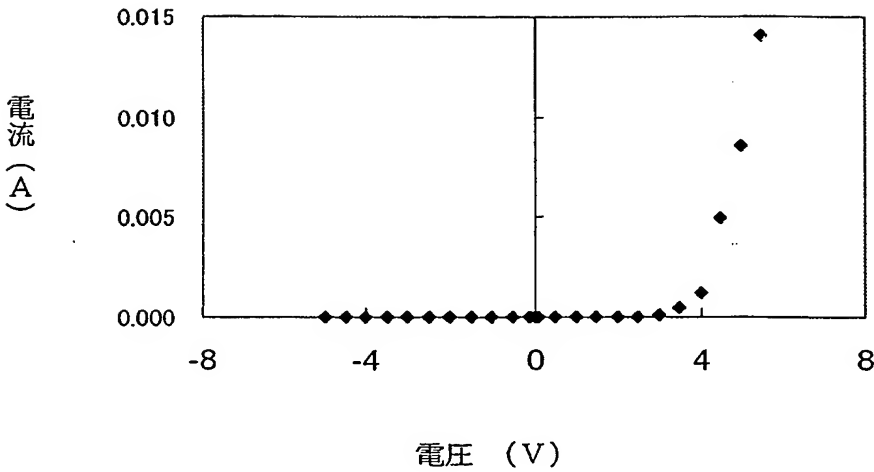
第 1 2 図



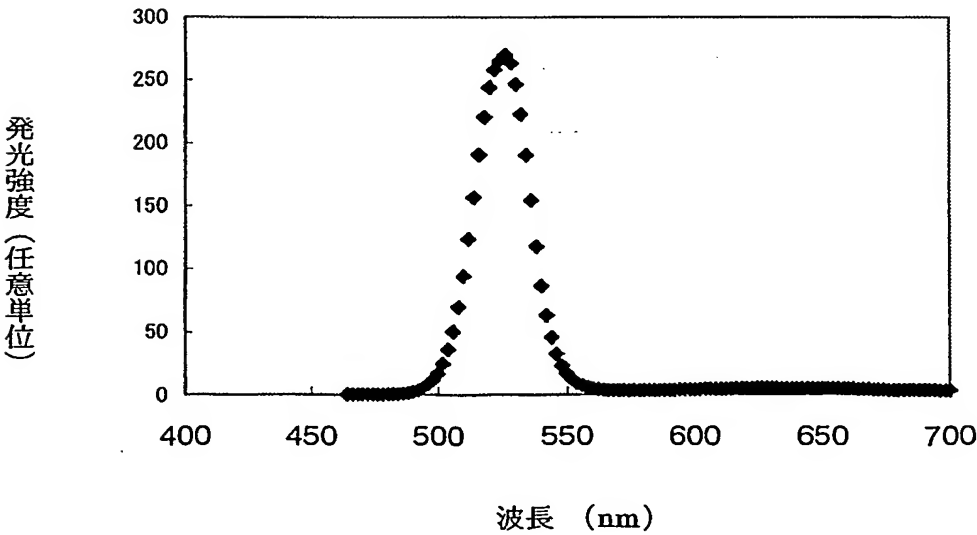
BT18 REG'D FOT/PTC 30 NOV 2004

THIS PAGE BLANK (GSP)

第 1 3 図



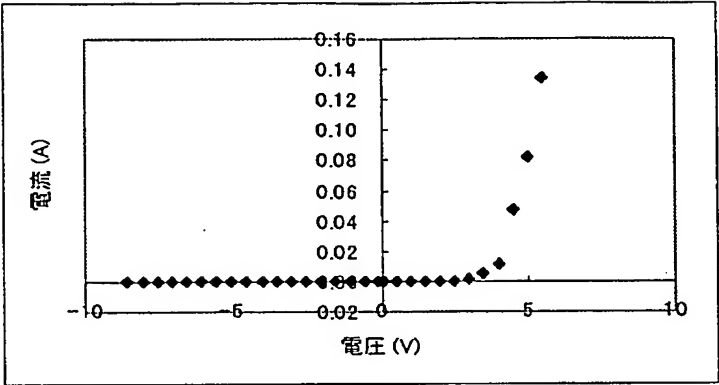
第 1 4 図



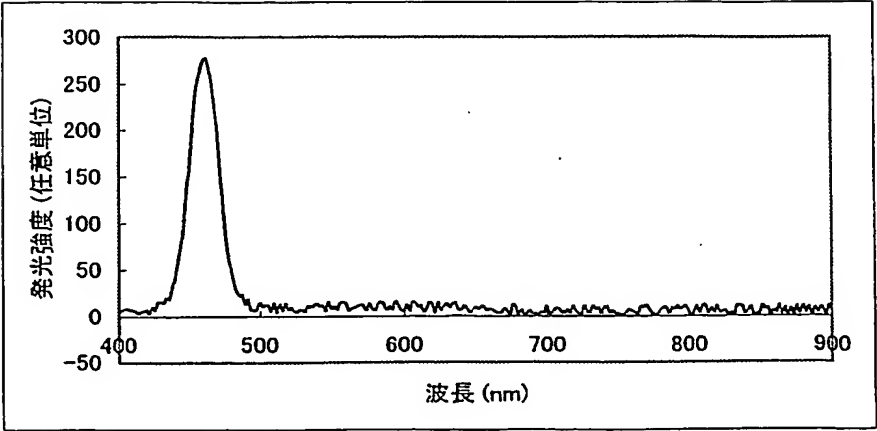
DT15 Rec'd PCT/PTO 30 NOV 2004

THIS PAGE IS BLANK

第 1 5 図



第 1 6 図



10/10/10 10:10:10

THIS PAGE BLANK (S. 1)

## 第 17 図

〔表1〕  
(組成はatom%表示)

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15
Cu	24.5	27.5	30.0	23.8	26.5	22.5	32.5	32.5	25.0	20.0	22.5	21.0	27.5	28.8	25.0
Fe	24.5	22.5	20.0	23.8	21.0	22.5	17.5	20.0	25.0	30.0	27.5	26.5	18.8	25.0	28.8
S	51.0	50.0	50.0	52.5	52.5	55.0	50.0	47.5	10.0	50.0	50.0	52.5	53.7	46.2	46.2
Se									40.0						
〔合計〕	100.0	100.0	100.0	100.1	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
抵抗率 ( $\times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ )	200	32	5.5	55	10	3.7	9	23	50	41	85	31	7	30	45

THE SECRETARY OF THE

INDIAN BUREAU OF LANDS



10/11

第 18 図

〔表2〕

	実施例16	実施例17	実施例18
Cu	22.0	27.5	27.5
Ag	5.5		
(1B族元素含量)	27.5	27.5	27.5
Fe	22.5	20.0	20.5
Co		2.5	
Ni			2.0
(8族元素含量)	22.5	22.5	22.5
S	50.0	50.0	50.0
Se			
〔合計〕	100.0	100.0	100.0
抵抗率( $\times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ )	52	43	48

第 19 図

〔表3〕

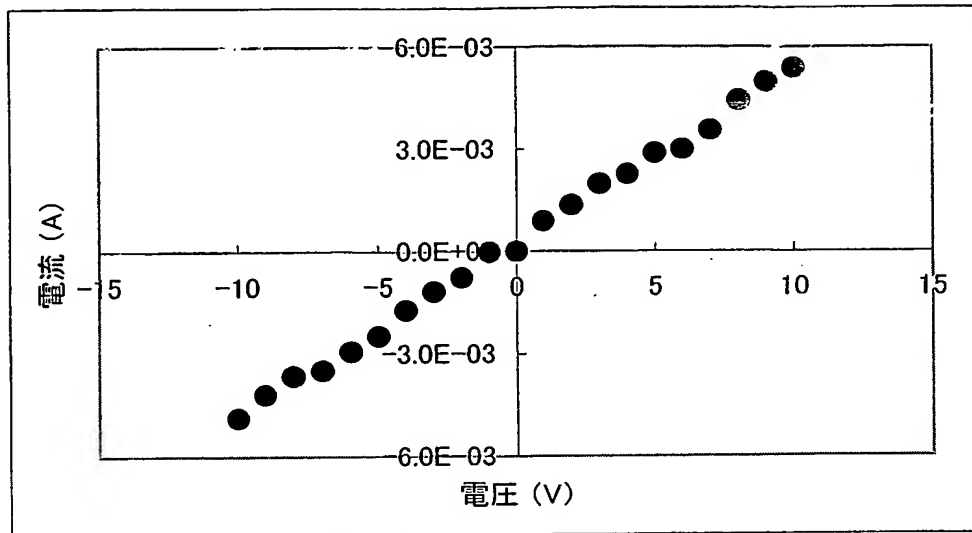
	参考例1	参考例2	参考例3
Cu	40.0	20.0	20.0
Fe	15.0	20.0	35.0
S	45.0	60.0	45.0
〔合計〕	100.0	100.0	100.0
抵抗率( $\times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ )	3000	1500	2010

DATE RECEIVED 30 NOV 2004

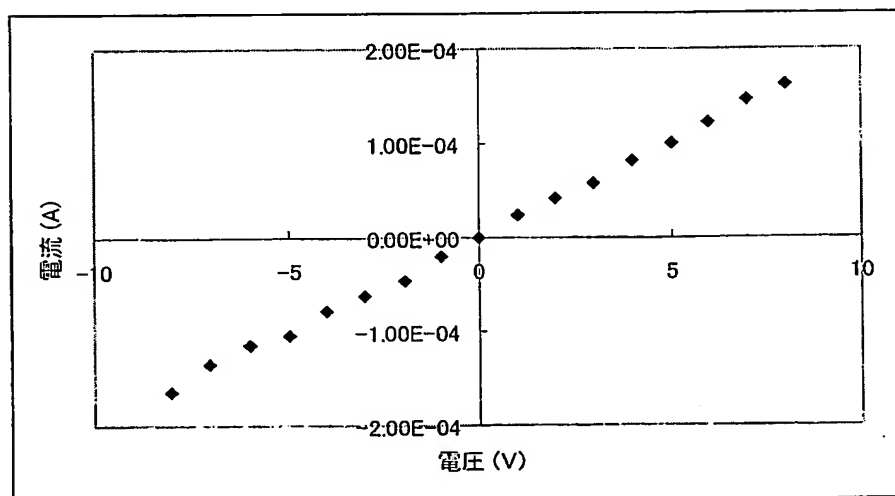
THIS PAGE BLANK (USPIC)

11/11

第 2 0 図



第 2 1 図



DT15 Rec'd PCT/PTO 30 NOV 2004

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005868

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01B1/06, H01L21/28, 33/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01B1/06, H01L21/28, 33/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-91598 A (Stanley Electric Co., Ltd.), 31 March, 2000. (31.03.00), (Family: none)	1-11
A	JP 8-23112 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 23 January, 1996 (23.01.96), (Family: none)	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to, an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
03 August, 2004 (03.08.04)Date of mailing of the international search report  
17 August, 2004 (17.08.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01B 1/06, H01L 21/28, 33/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01B 1/06, H01L 21/28, 33/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-91598 A (スタンレー電気株式会社) 2000.03.31 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 8-23112 A (旭化成工業株式会社) 1996. 01.23 (ファミリーなし)	1-11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03.08.2004

国際調査報告の発送日

17.8.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木正紀

4K

8520

電話番号 03-3581-1101 内線 3475

THIS PAGE BLANK (USPTO)